

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-012058

(43)Date of publication of application : 21.01.1982

(51)Int.Cl.

C08L 83/10

C08K 5/05

(21)Application number : 55-085242

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 25.06.1980

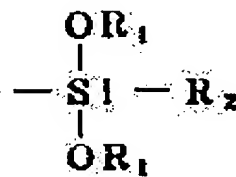
(72)Inventor : KODERA KOICHI
OOKA MASATAKA
KUNUGIZA MOTOYASU

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition giving a cold-curing coat with excellent yellowing resistance and mechanical strength, which comprises a vinyl polymer contg. an alkoxysilyl group on the side chain, a polyhydroxy compd. and a curing catalyst.

CONSTITUTION: A curable resin composition comprising a vinyl polymer such as γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane, contg. an alkoxysilyl group of the formula (wherein R1 is 1W4C alkyl or phenyl; R2 is OR1 or 1W4C alkyl) on the side chain, a polyhydroxy cpd. such as ethylene glycol and a curing catalyst such as butylamine. The composition is capable of being used as a paint as such or, if necessary, by being compounded with a pigment, a solvent, an amino resin, an epoxy resin, etc. and giving a coat with excellent mechanical strength and yellowing resistance by the application to a body to be coated, followed by standing at normal temp. or baking.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-12058

① Int. Cl.³
C 08 L 83/10
C 08 K 5/05

識別記号
C A F

庁内整理番号
7019-4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 硬化性樹脂組成物

大宮市日進町 1-494-3

① 特 願 昭55-85242

② 出 願 昭55(1980)6月25日

⑦ 発 明 者 小寺晃一

泉大津市条南町 4-17-103

⑧ 発 明 者 大岡正隆

⑦ 発 明 者 棚座基安

習志野市谷津 3 丁目 29 の 10 大日

本インキ習志野社宅 206 号

⑧ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目 35 番 58 号

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 側鎖にアルコキシシリル基を有するビニル系重合体

(B) ポリヒドロキシ化合物 および

(C) 硬化触媒

を含んで成る硬化性樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は塗料をはじめとして各種用途に有用な新規な硬化性樹脂組成物に関するものである。

近年、塗料分野に於ける省エネルギー対策の一環として低温乾燥型の塗料の開発が積極的に進められている。この様な状況にあつて、ポリイソシアネートを硬化剤とするポリウレタン系塗料は低温での硬化性に優れ、且つ、物性の

優れた硬化塗膜を与えることから種々の用途に使用されるに至っている。しかし、かかるウレタン系塗料は原料イソシアネートに起因する毒性の問題があり、また特にクリアー塗料として使用すると短時間で塗膜が黄変する欠点を有する。かかる欠点のない塗料としてアルコキシシリル基を側鎖に有するビニル系重合体をベース樹脂とするものが提案されている(例えば特公昭46-29280号公報)が、機械的強度の点で未だ満足できるものが得られていないのが現状である。

以上の点に鑑み、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、上記欠点のない、耐黄変性、機械的強度の優れた低温硬化性の樹脂組成物を見出し、本発明を成すに至つた。

即ち、本発明は

(A) 側鎖にアルコキシシリル基を有するビニル系重合体

(B) ポリヒドロキシ化合物 および

(C) 硬化触媒

を含んで成る硬化性樹脂組成物に関するものである。

本発明で云う“側鎖にアルコキシシリル基を有するビニ

ル系重合体(A)”とは、一般式
$$\begin{array}{c} \text{OR}_1 \\ | \\ -\text{Si}-\text{R}_2 \\ | \\ \text{OR}_1 \end{array}$$
 (但し、 R_1

は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の直鎖もしくは分岐したアルキル基またはフェニル基であり、 R_2 は OR_1 または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の直鎖もしくは分岐したアルキル基である。)で表わされる基を有するビニル系重合体のことである。かかる重合体(A)の調製は、①前記のアルコキシシリル基を含有するビニル系単量体および該単量体と共重合可能な他のビニル系単量体との混合物を重合するが、または②別途調製した不飽和基もしくはエポキシ基を側鎖に有するビニル系重合体を前記アルコキシシリル基を含有するアミノシラン類、ヒドロシラン類、メルカプトシラン類と反応させることにより達成される。

- 3 -

メタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアクリル酸エステル類；イタコン酸、フマル酸もしくはマレイン酸のモノまたはジアルキルエステル類；ステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエンなどの芳香族不飽和炭化水素； β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシプロピルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、 β -ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸類；パーフルオロアルキル($\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$)アルキレン(メタ)アクリレート、N-アルキル-N-(メタ)

- 5 -

特開昭57- 12058 (2)

共重合法①により本発明の重合体(A)を調製する際に用い

られる「アルコキシシリル基を有するビニル系単量体」の具体例としては、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリ(エトキシメトキシ)シラン、アリルトリメトキシシラン、 β -ビニルフェニルトリメトキシシランが挙げられる。これらの単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の代表的なものとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジル

- 4 -

アクリロイルオキシアルキレンパーフルオロアルキル($\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$)スルホンアミド、N-アルキル-N-(メタ)アクリロイルオキシアルキレンパーフルオロアルキル($\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$)カルボン酸アミド、N-アルキル-N-ビニルオキシアルキレンパーフルオロアルキル($\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$)スルホンアミド、パーフルオロアルキル($\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$)アルキレンビニルエーテルなどのパーフルオロアルキル($\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$)含有ビニル化合物；さらには、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、塩化ビニル、酢酸ビニルなどがある。

アルコキシシリル基含有単量体の共重合法①によつてビニル系重合体(A)にアルコキシシリル基を導入するには、例示した単量体類を公知の方法により重合することによつて

- 6 -

達成されるが、この場合溶液ラジカル重合法によるのが最も好ましい。重合に際しては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコール系溶剤を用いることができるが、得られる樹脂溶液およびそれを用いた塗料の保存安定性の点からアルコール系溶剤を全溶剤量の5重量%以上用いることが好ましい。また、重合の際には分子量調節剤としてニードデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸アルキルエステル類、 β -メルカプトプロピ

- 7 -

としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどがあげられる。

また、アミノシラン類としては、 γ -アミノプロピトリエトキシシラン、*n*- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピトリメトキシシラン、*n*- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

メルカプトシラン類としては、 γ -メルカプトプロピトリメトキシシラン、 γ -メルカプトエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

ヒドロシラン類としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシランなどが挙げられる。

製法③により得られる重合体(A)の分子量及びアルコキシシリル基の濃度も、共重合法①で説明した値と同程度にす

- 9 -

特開昭57- 12058(3)

オン酸、 β -メルカプトエタノールなどのメルカプタン類や α -メチルスチレンダイマーを用いることができ、これによりビニル系重合体(A)の平均分子量を2,000~30,000特に5,000~20,000程度にすることが好ましい。アルコキシシリル基含有単量体の共重合量は、硬化性、価格の点から1~50重量%の範囲が好ましい。

また、重合体(A)は、上に例示したアルコキシシリル基を有しない単量体及びエポキシ基を有するビニル系単量体又はビニル重合可能な2重結合(好ましくは反応性の異なるもの)を2個有する単量体を重合させて、側鎖にエポキシ基又は不飽和基を有するビニル系重合体を合成し、それに対しアミノシラン類、ヒドロシラン類又はメルカプトシラン類を反応させることからなる製法④によつても製造される。

この場合、エポキシ基を有するビニル系単量体の具体例

- 8 -

ることが好ましい。

(A)成分に配合するポリヒドロキシ化合物(B)は、1分子当たり少なくとも2個の水酸基を含有する化合物であり、本発明の組成物にあつては(A)成分=ベース樹脂に対する硬化剤として作用するものである。このポリヒドロキシ化合物(B)の分子量は62~20,000特に62~10,000程度が好ましい。かかる(B)成分の代表例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの低分子量ポリオール；水酸基を有するポリエステル樹脂、アルキド樹脂及びビニル系重合体、ポリエーテルポリオールなどの高分子量ポリオール；前記のポリヒドロキシ化合物と β -プロピオラクトンもしくは ϵ -カプロラクトンとの付加物；1分子中に2個以上のシラノール基(—Si—OH)を含有するケイ素化合

- 10 -

物が挙げられる。かかる(B)成分の配合量は(A)成分のSi-OR₁結合1個当り水酸基が0.1~1.0個の割合になるようにすることが好ましい。

本発明で用いる硬化触媒(C)としてはアミン系化合物、含金属化合物、酸性物質などがあり、代表例としてはブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、1-ブチルアミン、エチレンジアミン、ジブチルアミンのオクテル酸塩、テトラインプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、オクテル酸鉛、オクテル酸鉛、オクテル酸コバルト、オクテル酸亜鉛、オクテル酸カルシウム、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸などがある。これら触媒の使用量は(A)と(B)の固型分合計量に対して0.001~1.0重量%好ましくは0.01~2重量%である。

本発明の組成物はそのまま、あるいは必要に応じて顔料、

- 11 -

次いで、同温度でスチレン300部、メチルメタクリレート300部、n-ブチルメタクリレート250部、n-ブチルアクリレート100部、r-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン50部、アゾビスイソブチロニトリル10部、1-ブチルパー2-エチルヘキサノエート10部およびキシレン300部から成る混合物を3時間で滴下し、さらに同温度に17時間保持して不揮発分51.4%、ガードナーカラー1以下の重合体溶液(A-1)を得た。

参考例2 (ビニル系重合体A-2の調製)

共重合単量体成分としてスチレン200部、メチルメタクリレート100部、n-ブチルメタクリレート600部、r-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン100部を使用する以外は、参考例1と全く同様に行なつて不揮発分51.3%、ガードナーカラー1以下の重合体溶

- 13 -

特開昭57-12058(4)

溶剤、顔料、顔料添加剤さらにはアミノ樹脂、ポリイソシアネート、ブロックイソシアネート、エポキシ樹脂などの従来公知の硬化剤などを配合して塗料化することができ、かかる塗料を被塗物に塗布し、常温で数日間放置するか60~150℃で20~30分間焼付けることによつて機械的強度と耐黄変性の優れた塗膜を得ることができる。

本発明組成物は、従来ウレタン系塗料が使用されている自動車補修、木工、建材、プラスチックなどの被覆用のほか、繊維、紙処理用にも使用することができる。

次に本発明を実施例により説明するが特に断らない限り部はすべて重量基準であるものとする。

参考例1 (ビニル系重合体A-1の調製)

温度計、攪拌装置、滴下ロート、窒素導入管、および冷却管を備えた3ℓフラスコにキシレン400部、n-ブチノール300部を仕込み窒素気流下で85℃に昇温した。

- 12 -

液(A-2)を得た。

参考例3 (ビニル系重合体A-3の調製)

共重合単量体成分としてメチルメタクリレート300部、酢酸ビニル500部、ビニルトリエトキシシラン200部を使用する以外は参考例1と全く同様にして不揮発分50.5%、ガードナーカラー1以下の重合体溶液(A-3)を得た。

参考例4 (ポリヒドロキシ化合物B-1の調製)

トリメチロールプロパン134部、ε-カプロラクトン342部および亜鉛アセチルアセトナート0.46部から成る混合物を窒素気流下で150℃に4時間加熱して水酸基価335、ガードナーカラー1~2の液状付加物(B-1)を得た。

参考例5 (ポリヒドロキシ化合物B-2の調製)

ペンタエリスリトール136部、ε-カプロラクトン

- 14 -

456部および亜鉛アセチルアセトナート0.59部から成る混合物から参考例4と同様にして水酸基価354、ガードナーカラー1〜2の液状付加物(B-2)を得た。

実施例1〜4、比較例1〜2

下記第1表に記載の配合に従つて、クリアー塗料を調製し、ドクターブレードを用いてリン酸亜鉛処理鋼板に約60 μ の膜厚になる様に塗布した後、80℃で20分間強制乾燥しさらに23℃で2日間乾燥した。得られた塗膜の性能を第1表に示す。

第1表に示した様に、本発明組成物から調製された塗料の塗膜物性および耐黄変性は、いずれも良好であつた。

ここにおいて、耐黄変性は予め塗布しておいた白色のウレタン塗膜の上に、上記クリアー塗料を上記と同様の方法により塗布、乾燥したのち、15W殺菌灯を20cmの距離から24時間照射した塗膜の黄変度の変化(具体的には Δb

b値-未照射塗膜のb値と照射塗膜のそれとの差)を調べることによつて評価判定した。この Δb 値が小さいほど耐黄変性がよい。

- 15 -

- 16 -

第 1 表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
配 合	ビニル系重合体A-1	100部				100部	
	" A-2		100部		100部		
	" A-3			100部			
	東レシリコンSH-6108 註1)				15部		
	ポリヒドロキシ化合物B-1		10部	10部			
	" B-2	5部					
	ジブチル錫ジラウレート	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部	
塗 膜 性 能	アクリデックA-801 註2)						100部
	バーノックDN-950 註3)						30部
	エリクセン値	>7	>7	>7	>7	<1	>7
	耐衝撃性 $\frac{1}{2}$ インチ、500g \times cm	40	40	>50	30	<10	>50
	耐黄変性 Δb 値	2.4	2.3	2.5	2.0	2.3	6.0

註1) 1分子当りSi-OH基を4個有するシリコン樹脂：分子量約1200

註2) 大日本インキ化学工業㈱製の水酸基含有アクリル樹脂：不揮発分50%、水酸基価50

註3) 大日本インキ化学工業㈱製のトリメチロールプロパン-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物：不揮発分75%、イソシアネート基含有量12.5%

特許出願人：大日本インキ化学工業株式会社

- 17 -

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 5 6 年 6 月 24 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和 5 5 年特許願第 8 5 2 4 2 号

2. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 〒174 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

名 称 (288) 大日本インキ化学工業株式会社

代 表 者 川 村 茂 邦



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書の第 3 頁下から第 4 行の「重合するが」を「重合するか」と訂正する。

- 1 -

- (8) 同第 9 頁第 9 行～第 10 行の「 γ -メルカプトエタルトリエトキシシラン」を「 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン」と訂正する。

- (9) 同第 10 頁第 3 行の「少なくとも 2 個の水酸基を含有する化合物であり、」を「少なくとも 2 個の水酸基を含有する化合物である。」と訂正する。

- (10) 同第 10 頁第 3 行～第 5 行の「本発明の組成物にあっては(A)成分=ベース樹脂に対する硬化剤として作用するものである。」を削除する。

- (11) 同第 17 頁第 1 表実施例 1～4、比較例 1 のジブチル錫ジラウレートの使用量の「0.05 部」を「0.5 部」と訂正する。

(以 上)

特開 57-12058(6)

- (2) 同第 4 頁第 5 行の「 γ -メタクリロイルオキシメチルジメト」を「 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメト」と訂正する。

- (3) 同第 4 頁第 6 行の「 γ -アクリロイルオキシトリメトキシシラン」を「 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン」と訂正する。

- (4) 同第 4 頁第 7 行の「 γ -アクリロイルオキシトリエトキシシラン」を「 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン」と訂正する。

- (5) 同第 4 頁第 9～第 10 行の「ビニルトリス(エトキシメトキシ)シラン」を「ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン」と訂正する。

- (6) 同第 9 頁第 4 行の「 α - β -(アミノエチル)- γ -アミ」を「N- β -(アミノエチル)- γ -アミ」と訂正する。

- (7) 同第 9 頁第 5 行の「 α - β -(アミノエチル)」を「N- β -(アミノエチル)」と訂正する。

- 2 -